

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

2.057.752

21 N° d'enregistrement national :  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.26135

RECEIVED  
JUL 17 2003  
GROUP 1700

15 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

22 Date de dépôt..... 16 juillet 1970, à 14 h 5 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 26 avril 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 21-5-1971.

51 Classification internationale (Int. Cl.).. C 08 f 37/00//C 08 f 3/00, 47/00; C 09 d 3/00.

71 Dépôtant : Société dite : FORD (FRANCE) S.A., résidant en France (Hauts-de-Seine).

74 Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, Paris (9).

54 Article comprenant un substrat en polyoléfine et une couche de peinture en polyester.

72 Invention de :

33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique  
le 4 août 1969, n. 847.289 aux noms de Elihu J. Aronoff et Ernest O. McLaughlin.*

La présente invention concerne des substrats en polyoléfine portant une couche de peinture d'un polyester qui adhère fortement à ce substrat. L'expression "polyoléfine" utilisée dans le présent mémoire désigne le polyéthylène, le polypropylène et les copolymères éthylène/propylène.

Toutes les tentatives faites à ce jour pour peindre des substrats en polyoléfine, sans aucun traitement préalable de la surface de la polyoléfine, se sont soldées par une adhérence extrêmement médiocre entre la pellicule de peinture et le substrat. Même des peintures comprenant une résine à insaturation vinylique et un monomère vinylique qui possèdent d'excellentes caractéristiques d'adhérence lorsqu'on les polymérise sur d'autres substrats par un rayonnement ionisant, n'adhèrent pas efficacement à des substrats en polyoléfine.

La Demanderesse a découvert, de façon surprenante, que l'adhérence d'une résine polyester à insaturation alpha-bêta-oléfinique ou d'un liant de peinture composite comprenant une résine polyester à insaturation alpha-bêta-oléfinique et un monomère monovinyle, à un substrat en polyoléfine est remarquablement améliorée si ce liant de peinture contient au moins 10 % en poids de certains acrylates (qui seront définis plus loin) et si la pellicule est polymérisée sur la surface de polyoléfine au moyen d'un faisceau d'électrons ayant une énergie moyenne d'environ 100.000 à 500.000 et, de préférence, d'environ 150.000 à 450.000 électron-volts.

Le terme "acrylate" englobe les esters d'un alcool et de l'acide acrylique ou méthacrylique, c'est-à-dire les acrylates et méthacrylates.

Les facteurs critiques de l'invention sont l'utilisation de quantités suffisantes des acrylates choisis, leur utilisation conjointement avec une résine pour liant de peinture à insaturation alpha-bêta-oléfinique et la réticulation de cette résine au moyen d'un faisceau d'électrons sur la surface de la polyoléfine.

On peut diviser les acrylates utilisables dans la présente invention en trois groupes. Dans un premier mode de réalisation, l'acrylate est un diacrylate, un diméthacrylate ou un monoacrylate-monométhacrylate d'un alcane-diol en  $C_2-C_{12}$ , c'est-à-dire le diester d'une partie molaire d'un alcane-diol en  $C_2-C_{12}$  et de deux parties molaires d'acide acrylique ou méthacrylique ou bien d'une partie molaire de chacun d'eux. Les diols de ce type peuvent être, de façon non-limitative, un éthane-diol (éthylène-glycol), un propane-

diol, un butane-diol, un hexane-diol, un octane-diol, un décane-diol et un dodécane-diol. Ces diols peuvent être à chaîne droite ou ramifiée. Dans un deuxième mode de réalisation, un diacrylate, diméthacrylate ou monoacrylate-monométhacrylate d'un polyéther-  
5 diol en  $C_4-C_{12}$ . Les diols de ce type comprennent le diéthylène-diol (glycol), le dipropylène-diol, le triéthylène-diol, le tétraéthylène-diol et le tétrapropylène-glycol. Dans un troisième mode de réalisation, l'acrylate est un triacrylate, triméthacrylate, monoacrylate-diméthacrylate ou diacrylate-monométhacrylate d'un  
10 triol en  $C_6-C_{12}$ , par exemple un triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylol-propane, un triacrylate de 1,4,10-décane-triol, un triméthacrylate de 1,4,10-décane-triol, un triacrylate de 1,5,12-dodécane-triol, un triméthacrylate de 1,5,12-dodécane-triol, etc. Si on considère la solution de liant de peinture à l'exclusion de tout pigment, charge minérale et solvants  
15 non polymérisables, cette solution contient environ 10 à 45 et, de préférence environ 20 à 35 % en poids de l'un des acrylates indiqués ou mélanges de ceux-ci.

Le complément de la solution de liant de peinture, c'est-à-dire une proportion comprise entre 55 et 90 % en poids du total,  
20 est constitué d'une résine polyester pour liant de peinture à insaturation alpha-bêta-oléfinique et, éventuellement, de monomères monovinyls.

La résine polyester utilisée dans la peinture est un polyester à insaturation alpha-bêta-oléfinique et représente environ  
25 à 100 et, de préférence, environ 15 à 35 % en poids dudit complément. Les monomères monovinyls représentent de 0 à 85 %, en poids, dudit complément. Avantagusement, ces résines ont un poids moléculaire moyen d'environ 1.000 à 10.000.

La résine polyester utilisée contient plus de 0,5 et moins de 5 unités environ, d'insaturation alpha-bêta-oléfinique par 1.000  
30 unités de poids moléculaire, et de préférence, environ 0,7 à 3 telles unités par 1.000 unités de poids moléculaire. Un certain nombre de résines polyester que l'on peut incorporer dans les peintures selon l'invention vont être décrites en détail dans les exemples ci-après.  
35

Le composant monomère monovinyls, quand il est utilisé, peut être choisi parmi le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de  
40 butyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle,

des mélanges de ces derniers, etc.

Par "peinture", on entend ici aussi bien des produits qui contiennent des pigments et/ou des charges particulières, que des liants ne contenant ni pigment ni charge, ou contenant très peu de l'un ou l'autre de ces ingrédients, un tel liant pouvant être éventuellement coloré. Par conséquent, le liant que l'on va finalement convertir en une pellicule durable résistant aux conditions atmosphériques, peut être le seul ou pratiquement le seul ingrédient servant à former la pellicule, ou il peut constituer un véhicule pour la peinture et/ou pour une charge particulière. Il peut également contenir un solvant volatil non-polymérisable que l'on éliminera par évaporation rapide avant la réticulation.

Sur la Fig. unique du dessin annexé, on a représenté en coupe un fragment d'un article selon l'invention, la référence 1 désignant le substrat de polyoléfine et 2 désignant la couche de peinture à base de résine vinylique et de di- ou tri-acrylate polymérisée par électrons.

Les exemples non limitatifs suivants servent à illustrer l'invention.

Exemple 1 - On prépare une résine polyester à insaturation  $\alpha$ - $\beta$ -oléfinique (Résine A) à partir des ingrédients suivants :

	<u>Matières premières</u>	<u>Parties en poids</u>
	Anhydride d'acide maléique	14,7
	Anhydride tétrahydrophthalique	72,3
	Néopentyl-glycol	75,0
25	Oxyde d'étain dibutyle (catalyseur)	7,06

On introduit les réactifs dans un réacteur et on chauffe jusqu'à environ 170°C. On maintient le mélange à cette température pendant une heure. Après cela, on élève la température de la charge jusqu'à 227°C et on maintient à cette température jusqu'au moment où l'indice d'acide de la résine résultante est inférieur à 20 environ. On élimine l'excès de glycol et l'eau sous vide une fois que l'indice d'acide est inférieur à environ 10. On ajoute à ce produit résineux 0,03 partie en poids d'hydroquinone.

On prépare une solution d'un liant pour peinture à partir de 25 parties en poids de cette Résine A et 25 parties en poids de méthacrylate de méthyle. On applique cette solution à la surface de substrats en polyoléfines différentes à une épaisseur moyenne d'environ 25,4 microns et on irradie, dans une atmosphère d'azote, avec un faisceau d'électrons ayant une énergie moyenne de 275.000 électron-volts et avec une intensité de courant de 25 milliampères jusqu'à ce que le revêtement soit exposé à une dose totale de

12 Mrads. On soumet 1 s revêtements à un essai normalisé d'adhérence (qui sera expliqué en détail par la suite), les résultats étant présentés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I.

Essai d'adhérence - Composition de peinture I.

(25 % de Résine A - 75 % de méthacrylate de méthyle)

<u>Substrat</u>	<u>Adhérence %</u>
Polypropylène	65
Copolymère propylène/éthylène	65
Polyéthylène haute densité	60

On fait suivre cet essai par un autre essai suivant l'inven-  
5 tion. Ce dernier essai est le même que celui qui vient d'être décrit sauf que la solution du liant pour peinture contient, en poids, 25 parties de Résine A, 65 parties de méthacrylate de méthyle et 10 parties de diméthacrylate d'éthane-diol. On effectue l'essai d'adhérence sur des revêtements réticulés, comme dans l'essai précédent et les résultats sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Essai d'adhérence - Composition de peinture II.

(25 % de Résine A - 65 % de méthacrylate de méthyle -  
10 % de diméthacrylate d'éthane-diol)

<u>Substrat</u>	<u>Adhérence %</u>
Polypropylène	85
Copolymère propylène/éthylène	80
Polyéthylène haute densité	65

EXEMPLE 2.

On effectue un troisième essai de la même façon que ci-dessus  
sauf que la solution du liant de peinture contient, en poids, 25  
parties de Résine A, 55 parties de méthacrylate de méthyle et 20  
15 parties de diméthacrylate d'éthane-diol. On effectue l'essai d'adhérence sur les revêtements réticulés, comme dans les essais précédents et les résultats sont résumés dans le tableau III.

TABLEAU III.Essai d'adhérence - Composition de peinture III.

(25 % de Résine A - 55 % de méthacrylate de méthyle -  
20 % de diméthacrylate d'éthane-diol)

<u>Substrat</u>	<u>Adhérence %</u>
Polypropylène	100
Copolymère propylène/éthylène	100
Polyéthylène haute densité	85

EXEMPLE 3.

On effectue un quatrième essai de la même façon que ci-dessus  
sauf que la solution du liant de peinture contient, en poids, 25  
parties de Résine A, 45 parties de méthacrylate de méthyle et 30  
5 parties de diméthacrylate de 1,4-butane-diol. On effectue l'essai  
d'adhérence sur les revêtements réticulés, comme dans les essais  
précédents et les résultats sont résumés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.Essai d'adhérence - Composition de peinture IV.

(25 % de Résine A - 45 % de méthacrylate de méthyle -  
30 % de diméthacrylate de 1,4-butane-diol)

<u>Substrat</u>	<u>Adhérence %</u>
Polypropylène	100
Copolymère propylène/éthylène	100
Polyéthylène haute densité	100

EXEMPLE 4.

On effectue un cinquième essai de la même façon que ci-dessus  
10 sauf que la solution du liant de peinture contient, en poids, 25  
parties de Résine A, 35 parties de méthacrylate de méthyle et 40  
parties de diméthacrylate de 1,6-hexane-diol. On effectue l'essai  
d'adhérence sur les revêtements réticulés, comme dans les essais  
précédents et les résultats sont résumés dans le tableau V.



TABLEAU V.Essai d'adhérence - Composition de peinture V.

(25 % de Résine A - 35 % de méthacrylate de méthyle -  
40 % de diméthacrylate de 1,6-hexane-diol).

<u>Substrat</u>	<u>Adhérence %</u>
Polypropylène	100
Copolymère propylène/éthylène	100
Polyéthylène haute densité	100

EXEMPLE 5.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence qu'on remplace le méthacrylate de méthyle par de l'acrylate de 2-éthylhexyle et on obtient des résultats sensiblement équivalents quand on effectue le même essai d'adhérence.

EXEMPLE 6.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence qu'on remplace le méthacrylate de méthyle par un mélange de méthacrylate de méthyle, de styrène et d'acrylate de butyle, et on obtient des résultats sensiblement équivalents quand on effectue le même essai d'adhérence.

EXEMPLE 7.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence qu'on remplace le méthacrylate de méthyle par un mélange de méthacrylate de méthyle, d'acrylate d'éthyle, de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de butyle et on obtient des résultats sensiblement équivalents quand on effectue le même essai d'adhérence.

EXEMPLE 8.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence que la concentration de la Résine A dans la solution de liant de peinture est réduite de 25 à environ 15 parties, en poids, et la concentration de méthacrylate de méthyle est augmentée dans une proportion correspondante. Les résultats des essais d'adhérence sont essentiellement équivalents à ceux des exemples 1 à 4.

EXEMPLE 9.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence que la concentration de la Résine A dans la solution est augmentée de 25 à environ 50 parties, en poids, et la concentra-

tion de méthacrylate de méthyle est diminuée dans une proportion correspondante. Les essais d'adhérence font ressortir une amélioration notable par rapport à l'essai-témoin.

EXEMPLE 10.

5 On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence que la concentration de la Résine A dans la solution est augmentée de 25 à environ 75 parties, en poids, et la concentration de méthacrylate de méthyle est diminuée dans une proportion correspondante. Les essais d'adhérence font ressortir une amélioration  
10 notable par rapport à l'essai-témoin.

EXEMPLE 11.

On procède comme dans l'exemple 1 avec la seule différence que l'on augmente la concentration de Résine A dans la solution de 25 à environ 60 parties, en poids, on supprime entièrement le méthacrylate de méthyle et on utilise comme complément 40 parties de  
15 diméthacrylate d'éthane-diols. Les essais d'adhérence font ressortir une amélioration notable par rapport à l'essai-témoin.

EXEMPLE 12.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec la seule différence que la concentration de la Résine A dans la solution est augmentée de 25 à environ 35 parties, en poids, et la concentration de méthacrylate de méthyle est diminuée dans une proportion correspondante. Les essais d'adhérence sont essentiellement équivalents  
20 à ceux obtenus aux exemples 1 à 4.

25 EXEMPLE 13.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine B. On prépare cette Résine B de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace l'anhydride tétrahydrophthalique par une proportion équivalente d'  
30 anhydride 1,2-cyclohexane-dicarboxylique.

EXEMPLE 14.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine C. On prépare cette Résine C de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace  
35 ce l'anhydride tétrahydrophthalique par une proportion équivalente d'anhydride trimellitique.

EXEMPLE 15.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule dif-

fer nce qu'on remplace la Résine A par une Résine D. On prépare cette Résine D de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace un cinquième du néopentyl-glycol par une proportion équivalente de pentaérythrite.

5 EXEMPLE 16.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine E. On prépare cette Résine E de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace le néopentyl-glycol par une proportion équivalente d'éthylène-glycol.

EXEMPLE 17.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine F. On prépare cette Résine F de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace le néopentyl-glycol par une proportion équivalente de 2-butène-1,4-diol.

EXEMPLE 18.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine G. On prépare cette Résine G de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace le néopentyl-glycol par une proportion équivalente de 1,6-hexaméthylène-glycol.

EXEMPLE 19.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine H. On prépare cette Résine H de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace l'anhydride maléique par une proportion équivalente d'acide fumarique.

EXEMPLE 20.

On procède comme dans les exemples 1 à 4 avec cette seule différence qu'on remplace la Résine A par une Résine I. On prépare cette Résine I de la même façon que la Résine A sauf qu'on remplace l'anhydride tétrahydrophthalique par une proportion équivalente d'anhydride phthalique.

35 EXEMPLE 21.

On procède comme dans les exemples 1 et 2 avec cette seule différence qu'on remplace le diméthacrylate d'éthane-diol par une proportion équimolaire de diméthacrylate de tétraéthylène-glycol.

Les résultats des essais d'adhérence sont essentiellement équivalents à ceux des exemples 1 et 2.

EXEMPLE 22.

On procède comme dans les exemples 1 et 2 avec cette seule  
5 différence qu'on remplace le diméthacrylate d'éthane-diols par une  
proportion équimolaire de diméthacrylate de diéthylène-glycol. Les  
résultats des essais d'adhérence sont essentiellement équivalents  
à ceux des exemples 1 et 2.

EXEMPLE 23.

10 On procède comme dans les exemples 1 et 2 avec cette seule  
différence qu'on remplace le diméthacrylate d'éthane-diols par une  
proportion équimolaire de diméthacrylate de tétrapropylène-glycol.  
Les résultats des essais d'adhérence sont essentiellement équiva-  
lents à ceux des exemples 1 et 2.

15 EXEMPLE 24.

On procède comme dans les exemples 1 et 2 avec cette seule  
différence qu'on remplace le diméthacrylate d'éthane-diols par une  
proportion équimolaire de triacrylate de triméthylpropane. Les ré-  
sultats des essais d'adhérence sont essentiellement équivalents à  
20 ceux des exemples 1 et 2.

EXEMPLE 25.

On procède comme dans les exemples 1 et 2 avec cette seule  
différence qu'on remplace le diméthacrylate d'éthane-diols par une  
proportion équimolaire de triméthacrylate de 1,5,12-dodécane-triol.  
25 Les résultats des essais d'adhérence sont essentiellement équiva-  
lents à ceux des exemples 1 et 2.

Dans tous les exemples, on détermine le degré d'adhérence par  
le procédé suivant : On inscrit sous forme de hachures des lignes  
parallèles espacées de 1,6 mm à travers le revêtement jusqu'au  
30 substrat. On inscrit des lignes parallèles supplémentaires espacées  
de 1,6 mm de façon identique mais perpendiculairement aux premières  
lignes et en coupant ces dernières. On applique un ruban adhésif  
de cellulose régénérée ("Cellophane") sur la surface ainsi incisée  
et on l'arrache. On mesure l'adhérence à partir du nombre de car-  
35 rés de peinture qui demeurent dans la zone ayant été recouverte par  
le ruban, par rapport au nombre de carrés de peinture qui ont été  
enlevés. Dans chaque cas, on utilise des rubans ayant le même pou-  
voir adhésif. De même, le collage du ruban adhésif et son arrache-  
ment se font dans des conditions identiques pour tous les essais.

L'abréviation "rad" désigne la dose de radiations qui provoque l'absorption de 100 ergs d'énergie par gramme de la matière absorbante, par exemple la pellicule de revêtement. L'abréviation "Mrad" désigne un million de rads. L'émetteur d'électrons peut être

5 un accélérateur linéaire d'électrons capable de produire un potentiel en courant continu compris entre environ 100.000 et 500.000 volts. Dans un tel dispositif, les électrons sont habituellement émis à partir d'un filament chaud et sont accélérés par un gradient uniforme de tension. Le faisceau d'électrons qui peut avoir à ce

10 point environ 3,2 mm de diamètre, peut alors être dispersé pour former un faisceau en forme d'éventail et ensuite passer à travers une fenêtre métallique, par exemple une fenêtre en alliage de magnésium et de thorium, en aluminium, en alliage d'aluminium et d'une petite proportion de cuivre, etc, la fenêtre ayant environ 76

15 microns d'épaisseur. De préférence, on effectue l'irradiation dans une atmosphère à peu près exempte d'oxygène, par exemple une atmosphère d'azote, d'hélium, etc.

- REVENDEICATIONS. -

1 - Un produit industriel caractérisé en ce qu'il comprend un substrat en polyoléfine choisie parmi le polypropylène, le polyéthylène et les copolymères propylène/éthylène et un revêtement adhérent de peinture sur la surface externe de ce substrat, le revêtement comprenant le produit de polymérisation formé in situ d'une solution filmogène réticulée par exposition à un faisceau d'électrons capables d'effectuer la polymérisation et ayant une énergie moyenne d'environ 100.000 à 500.000 électron-volts, ladite solution filmogène étant essentiellement constituée, à l'exclusion de pigment et de charge particulaire, de (A) environ 10 à 45 % en poids d'un acrylate choisi parmi les diacrylates et diméthacrylates d'un alcane-diol en  $C_2-C_{12}$ , les diacrylates et diméthacrylates d'un polyéther-diol en  $C_4-C_{12}$  et les triacrylates et triméthacrylates d'un triol en  $C_6-C_{12}$ , et de (B) 55 à 85 % en poids d'un composant contenant une résine polyester constitué essentiellement de 0 à environ 85 % en poids de monomères monovinyls et environ 15 à 100 % en poids d'un polyester à insaturation alpha-bêta-oléfinique, ce polyester contenant environ 0,5 à 5 unités d'insaturation alpha-bêta-oléfinique par 1.000 unités de poids moléculaire.

2 - Un produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acrylate représente environ 10 à 35 % du poids de la solution filmogène.

3 - Un produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant contenant une résine polyester comprend environ 15 à 75 % en poids d'une telle résine polyester et environ 85 à 25 % en poids de monomères vinyliques.

4 - Un produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite résine polyester contient environ 0,7 à 3 unités d'insaturation alpha-bêta-oléfinique par 1.000 unités de poids moléculaire.

5 - Un produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'énergie moyenne des électrons est comprise entre environ 150.000 et 450.000 électron-volts.

6 - Un produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement est polymérisé dans une atmosphère à peu près exempte d'oxygène.

7 - Un produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant contenant une résine polyester comprend environ 15 à 35 % de cette résine polyester et environ 85 à 65 % de monomères vinyliques.

70 26135

Pl.unique

2057752



